

POLYPROPYLENE-BASED RESIN COMPOSITION

Patent number: JP8283487

Publication date: 1996-10-29

Inventor: TAGASHIRA KATSUHARU; TANABE KOJIRO; KAI CHIAKI

Applicant: SHOWA DENKO KK

Classification:

- international: C08L23/10; C08L9/06; C08L23/08; C08L23/16

- european:

Application number: JP19950109084 19950410

Priority number(s):

Abstract of JP8283487

PURPOSE:

To obtain a polypropylene-based resin composition preventing reduction in impact resistance of PP at a low temperature and lowering it to a minimum despite of extremely high MFR ($\geq 80\text{g}/10\text{ minutes}$), excellent in impact resistance (especially low-temperature impact resistance) and strength while maintaining high rigidity and high resistance of characteristic PP.

CONSTITUTION:

This polypropylene based resin composition comprises (A) 50-90 of a polypropylene resin having 150-1,000 g/10 minutes MFR and ≥ 0.980 of an isotactic pendant ratio (P) of propylene chain and (B) 50-10wt.% of a copolymer containing a part composed of $>10\text{wt.\%}$ of ethylene and an α -olefin containing three or more carbons and has $\geq 80\text{g}/10\text{ minutes}$ MFR of the whole composition.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283487

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/10	L C D		C 08 L 23/10	L C D
9/06	L B G		9/06	L B G
23/08			23/08	
23/16	L C Y		23/16	L C Y

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全10頁)

(21) 出願番号 特願平7-109084	(71) 出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日 平成7年(1995)4月10日	(72) 発明者 田頭 克春 大分県大分市大字中ノ洲2昭和電工株式会社大分研究所内
	(72) 発明者 田辺 孝次郎 大分県大分市大字中ノ洲2昭和電工株式会社大分研究所内
	(72) 発明者 甲斐 千晶 大分県大分市大字中ノ洲2昭和電工株式会社大分研究所内
	(74) 代理人 弁理士 菊地 精一

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 非常に高MFR (80 g / 10 min. 以上) でありながら PP の低温における耐衝撃性の低下を最少限に防止し、PP 本来の高剛性、高耐熱性を維持したまま、耐衝撃性（特に低温での耐衝撃性）、強度に優れているポリプロピレン系樹脂組成物の提供。

【構成】 (A) MFR が 150 ~ 1000 g / 10 min. であり、プロピレン連鎖のアイソタクティックペントップ分率 (P) が 0.980 以上であるポリプロピレン樹脂 50 ~ 90 重量%、(B) 10 重量% を越えるエチレンと炭素数 3 以上のアルファオレフィンからなる部分を含む共重合体 50 ~ 10 重量% とからなる組成物であって、組成物全体の MFR が 80 g / 10 min. 以上のポリプロピレン系樹脂組成物。

(2)

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) MFRが $150\sim1000\text{ g}/10\text{ min}$ であり、プロピレン連鎖のアイソタクティックペントッド分率(P)が $0\sim980$ 以上であるポリプロピレン樹脂 $50\sim90$ 重量%、(B) 10重量%を越えるエチレンと炭素数3以上のアルファオレフィン[ただしプロピレンは多くとも80重量%]からなる部分を含む共重合体 $50\sim10$ 重量%(ただしここでいうエチレンと炭素数3以上のアルファオレフィンとは、原料モノマーに限定されず共重合体が構造単位として有しているものをいう。)とを含む組成物であって、組成物全体のMFR(JIS K-7210、表1、条件14により測定されたメルトフローレートである。)が $80\text{ g}/10\text{ min}$ 以上のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項2】 (B)の共重合体が、エチレンと炭素数4以上のアルファオレフィンからなる部分を含む共重合体である請求項1記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項3】 (B)の共重合体が、エチレン $10\sim80$ 重量%、プロピレン $80\sim10$ 重量%、炭素数4以上のアルファオレフィンが $10\sim80$ 重量%からなるエチレン-プロピレン-アルファオレフィン3元共重合体である請求項1～2記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項4】 (B)の共重合体が、スチレンに由来する構成単位が40重量%以下のスチレン-ブタジエンブロック共重合体またはランダム共重合体の水素添加物である請求項1～2記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項5】 (A)のポリプロピレン樹脂に分散している(B)の共重合体粒子の数平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下である請求項1～4記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高剛性、高耐熱性で、強度、耐衝撃性に優れ、特に高流動性のあるポリプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アイソタクティックな結晶性ポリプロピレン(以下ポリプロピレンをPPという。)は比較的安価であり、剛性、表面光沢、耐熱性に優れているが、通常の結晶化条件では、結晶化度が充分に上がらない(70%以下)為、エンジニアリングプラスチックの代替としては、剛性、耐熱性が充分とは言えない。また、工業材料等に必要な低温での耐衝撃性に劣るという欠点を有している。

【0003】耐衝撃性を改良する方法として、PPに非晶性のゴム状物質を、ブレンドあるいは多段重合等によって加える方法が広く行なわれている。しかしながらこのような改質は、PPの本来の特徴である剛性、表面硬度、耐熱性等を低下させるという欠点を有している。ゴムを含んだPP系材料の低下した剛性、耐熱性を改良す

る目的で、タルク、ガラス繊維等のフィラーを用いる試みも多く行なわれているが、これらの添加は材料の密度を上昇させ、同一サイズの成形品では重量が大となることの他、外観の悪化等からフィラーとしての添加量が量的に制限され、材料として満足するものを得ることが困難であった。

【0004】一方、射出成形の分野においては、金型の大型化、精密化、低温成形の方向に進んでおり、より一層の流動性の改良(MFRの上昇)が要求されており、また成形品のひけ、そり等をなくし、外観を良くする意味からも、より高MFR化が望まれている。PPのMFRを上昇することにより、結晶化度が向上する結果、ゴムを含んだPP系材料の剛性、耐熱性も向上する。しかし、一般的に分子量を下げるることは大幅な強度、耐衝撃性の低下を招く。

【0005】従って他のトラブルを伴わずにゴムを含んだPP系材料の剛性、耐熱性を保ったまま耐衝撃性を向上させるためにはできるだけ少ないゴム量で耐衝撃性を発現させることが望ましい。これを実現させる公知の手段としては、マトリックスPPとゴムの界面の補強とゴムの微分散化を挙げることができる。PPとゴムの界面の補強としては、グラフト反応を用いるものも提案(Lohse et al., Macromolecules, 24, 561 (1991))されているが、ゲルの発生、MFRの低下等により満足な結果が得られない。より少ないゴム量で耐衝撃性を向上させるもう一つの手段として微分散化も提案されている。Wu(Wu, Polymer, 26, 1855 (1985))によると、ナイロンにゴム(EPDPM)が分散した系では、ゴム分散粒子間の距離に耐衝撃性が支配され、粒子壁間距離を小さくすると耐衝撃性が改善される。PP/エチレンプロピレンラバー(EPR)の系でもこのことが成り立つことが示されている(Akiyoshi et al., Polymer Preprints, 39, 3699 (1990))。同じゴム量で粒子壁間距離を小さくするためには、ゴムを微分散させる必要がある。

【0006】この場合ゴムの微分散を達成するには、押出機中の混練り時のPPとゴムの溶融粘度が近いことが望ましい。またゴムの分子量は耐衝撃性を保つ視点から高いことが望ましいがこの場合溶融粘度が高くなる。一方、剛性、耐熱性、流動性の改良ためにPPのMFRを上げる(分子量を下げる)ことは、PPに対するゴムの溶融粘度比をかなり大きくする結果、分散の不良を招くことになる。ゴムの分散不良は組成物の伸び、ひいては強度の低下も招く。上記の理由により、(特にMFRが $80\text{ g}/10\text{ min}$ 以上の)高流動で、剛性、耐熱性と耐衝撃性(特に低温衝撃)、強度を兼ね備えたPP系樹脂組成物を得るに適切な手段は提案されていなかった。

【0007】

(3)

3

【発明が解決しようとする課題】本発明は、非常に高MFR ($80\text{ g}/10\text{ min}$ 以上) でありながらPPの低温における耐衝撃性の低下を最少限に防止し、PP本来の高剛性、高耐熱性を維持したまま、耐衝撃性（特に低温での耐衝撃性）、強度に優れているポリプロピレン系樹脂組成物の開発を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) MFRが $150\sim1000\text{ g}/10\text{ min}$ であり、プロピレン連鎖のアイソタクティックペントッド分率(P)が 0.980 以上であるポリプロピレン樹脂 $50\sim90$ 重量%、(B) 10 重量%を越えるエチレンと炭素数 3 以上のアルファオレフィン【ただしプロピレンは多くとも 80 重量%】からなる部分を含む共重合体 $50\sim10$ 重量%（ただしここでいうエチレンと炭素数 3 以上のアルファオレフィンとは、原料モノマーに限定されず共重合体が構造単位として有しているものをいう。）とからなる組成物であって、組成物全体のMFRが $80\text{ g}/10\text{ min}$ 以上のポリプロピレン系樹脂組成物を開発することにより上記の目的を達成した。この場合(B)の共重合体が、エチレンと炭素数 4 以上のアルファオレフィンからなる部分を含む共重合体であるポリプロピレン系樹脂組成物、また(B)の共重合体が、エチレン $10\sim80$ 重量%、プロピレン $80\sim10$ 重量%、炭素数 4 以上のアルファオレフィンが $10\sim80$ 重量%からなるエチレン-プロピレン-アルファオレフィン 3 元共重合体であるポリプロピレン系樹脂組成物、さらに(B)の共重合体が、スチレンに由来する構成単位が 40 重量%以下のスチレン-ブタジエンブロック共重合体またはランダム共重合体の水素添加物であるポリプロピレン系樹脂組成物、さらに(A)のポリプロピレン樹脂に分散している(B)の共重合体粒子の数平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下であるポリプロピレン系樹脂組成物である場合において好ましい樹脂組成物となる。

【0009】本発明に使用されるポリプロピレン樹脂(A)は、プロピレン連鎖のアイソタクティックペントッド分率(P)が 0.980 以上、MFRが $150\sim1000\text{ g}/10\text{ min}$ を満足するものである。また、本発明のポリプロピレン樹脂は、アイソタクティックポリプロピレン（ホモPPと略記する）、または、プロピレンを主体とし、少量（通常 10 重量部未満）のエチレン、ブテン-1等の α -オレフィンとのランダム共重合体であるが、剛性、耐熱性の視点からホモPPが望ましい。

【0010】本発明者らは、上記の目的が少なくとも、プロピレン連鎖のアイソタクティックペントッド分率(P)が 0.980 以上、MFRが $150\sim1000\text{ g}/10\text{ min}$ のポリプロピレン樹脂(A)を用いることが必要とされることを見出した。原料PPのアイソタクティックペントッド分率(P)が 0.980 未満では

4

剛性、耐熱性が低下する。好ましくは 0.985 以上、さらに好ましくは 0.990 以上である。MFRが $150\text{ g}/10\text{ min}$ 以下では満足する流動性が得られない。またMFRが $1000\text{ g}/10\text{ min}$ 以上では耐衝撃性、強度が発現しない。好ましくは $200\sim800\text{ g}/10\text{ min}$ である。本発明の重合体のポリプロピレン樹脂を与える触媒系としては、メタロセン、チタン系（マグネシウム担持型、TiC₁₃型）のいずれでも構わないが、高立体規則性のものが好ましい。また必要に応じてブレンド、多段重合等で分子量分布を調節したものを用いても良い。本発明に使用される共重合体(B)は、分子鎖中にエチレンとプロピレン、ブテン-1を初めとする炭素数 3 以上の α -オレフィンに由来する構造単位を含むものである。（但し、ここでいう炭素数 3 以上の α -オレフィンおよびエチレンとは、原料モノマーに限定されず、共重合体の分子鎖中にそれらが構造単位として有しているものをいう。）

【0011】また、本発明の目的を達成するには組成物全体のMFRが $80\text{ g}/10\text{ min}$ 以上であることが必要である。好ましくは $90\text{ g}/10\text{ min}$ 以上、より好ましくは $100\text{ g}/10\text{ min}$ 以上である。さらに、この目的を達成するために好ましい共重合体(B)は、エチレンとC₄以上の α -オレフィンの構造単位からなる連鎖を有する共重合体であることが見出された。エチレンと炭素数 4 以上の α -オレフィンの構造単位からなる部分は、PPに相溶性を有する結果、PPとの界面に存在し、共重合体とPPとの界面張力を減少させ、共重合体の微分散化を達成すると同時にPPと共に重合体の界面を補強する役目も有すると思われる。この部分を有する共重合体をゴムとして用い、本発明で使用する特定の高MFRのポリプロピレン樹脂を用いた場合、両者間の界面張力はさらに減少する結果、ゴム成分である共重合体PP中に微分散し、さらにPPと共に重合体間の界面の補強が実現され、上記の目的が達成される。

【0012】上記のエチレンと炭素数 3 以上の α -オレフィンからなる部分を含む共重合体(B)として、具体的には、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-炭素数 4 以上の α -オレフィン三元共重合体（例えば、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ヘキセン-1共重合体等）、水添-スチレン-ブタジエン-ランダム共重合体等のランダム共重合体、エチレンブロックとエチレン-ブテンブロックを有するブロック共重合体（水添-ブタジエン-ブロック共重合体）、スチレンブロックとエチレン-ブテンのブロックを有するブロック共重合体（水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体）が挙げられる。剛性、耐熱性を保持するためにはブロック共重合体、さらに好ましくは、水添-スチレン-ブタジエンブロック共重合体を使用することが望まし

(4)

5

い。ゴム成分としてブロック共重合体を用いた取り組みはこれまで数多くなされている。

【0013】伸び（強度）、面衝撃を向上させるには、エチレン-プロピレン-炭素数4以上の α -オレフィン三元共重合体、水添-ステレン-ブタジエン-ランダム共重合体を用いることが望ましい。これらのランダム共重合を用いた場合、組成物の透明性も向上する。エチレン-プロピレン-炭素数4以上の α -オレフィン三元共重合体を用いる場合は、エチレンが10～80wt%、プロピレンが80～10wt%、炭素数4以上の α -オレフィンが10～80wt%である必要がある。好ましくは、エチレンが15～50wt%、プロピレンが70～15wt%、炭素数4以上の α -オレフィンが15～50wt%である。

【0014】共重合体（B）としてスチレンに由来する構造単位を含む共重合体を用いる場合、目的の性能を得るにはスチレンが40wt%以下である必要がある。40wt%以上では耐衝撃性が悪化する。共重合体（B）の量が10wt%未満では耐衝撃性が発現しない。50wt%を超える量では、剛性、耐熱性の低下を招く。好ましくは20～40wt%である。共重合体（B）のMFRが2g/10min.以下では組成物のMFRが低下し、（特にメカニカルブレンドで組成物を作製する場合に）微分散が達成されない。本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を得るための手法は特に限定しないが、ブレンドの手法を用いる場合、単軸、2軸いずれの押出機を用いて行なっても構わないが、練りが充分な2軸押出機を用いるのが好ましい。特に共重合体（B）が成分（A）のポリプロピレン樹脂に3μm以下の数平均粒子径で微分散しているときは、共重合体（B）の量が少なくとも耐衝撃性、特に低温衝撃性の優れたポリプロピレン系樹脂組成物が得られる。

【0015】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、必要に応じて通常のポリプロピレン系樹脂組成物に配合される熱酸化安定剤、増核剤、光安定剤、帶電防止剤、滑剤等全ての添加剤を使用できる。また、関係式を満たす範囲で過酸化剤等のラジカル開始剤や不飽和カルボン酸等の変性剤を用いて部分的に変性して良い。さらに、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物に各種ポリエチレン、ポリブテン、エチレン-ブテン共重合体等のオレフィン系共重合体、タルク、炭酸カルシウム、炭酸リチウム、マイカ、グラスファイバー等の無機充填剤を混合して使用することもできる。特に剛性、耐熱性の向上のためには、核剤並びに充填剤を用いることが望ましい。

【0016】

【作用】PPの剛性、表面光沢、耐熱性を低下させずに耐衝撃性、特に低温耐衝撃性の改善のために多くの提案がなされ、そのいくつかは効果のあるものであり、実施化され、経済的に成立しているものも見受けられる。例

(4)

6

えば、特開平4-323238、特開平2-173140に示されているように、本発明の如くゴム成分としてブロック共重合体を用いた例も多数提案されてはいるが、PPのMFRが高すぎると強度、耐衝撃性は大幅に悪化し、非常にハイフローかつ耐衝撃性のあるポリプロピレン系樹脂組成物は得られなかった。これに対し、本発明はPPとしてMFRが150～1000g/10min.であり、プロピレン連鎖のアイソタクティックペントッド分率（P）が0.980以上であるポリプロピレンを用い、これにゴム成分として分子鎖中にエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンからなる部分を含む共重合体という特有の組合せを用いたときは、機構を完全に解明できなかったが、非常に高MFRでありながら、PP本来の高剛性、高耐熱性を維持したまま耐衝撃性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物の開発に成功したものである。

【0017】

【実施例】

（実施例）以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【測定法】諸物性の測定は、以下の方法によって行なった。

（1）アイソタクティックペントッド分率（P）の測定
13C-NMRにより求められたデータを用い、A. Zambelliらの方法（Macromolecules, 6, 925 (1973)）によって算出した。

（2）エチレン-プロピレン- α -オレフィン共重合体の組成
13C-NMRにより求められたデータを用い算出した。

（3）MFR

JIS K-7210 表1、条件14（試験温度230℃、試験荷重2.16kgf）により測定した。

（4）アイソット衝撃強度

ASTM D256に準じノッチ付試験片を用いて行なった。

（5）曲げ弾性率

ASTM D790により測定した。

（6）HDT

ASTM D648により測定した。

（7）伸び

JIS K-SK7113により測定した。

（8）光沢

東芝製射出成形機（1S170F2）を用いて作製（温度：230℃、射出速度：25mm/分、射出時間：30秒）した平板（金型：フィルムゲート；サイズ：2mm×110mm×150mm）を用い、日本電色工業（株）社製のVG-1D型グロスマーテーにて、60度の光源入射角度および受光角度で測定した。

（9）外観（フローマーク観察）

光沢の評価に用いたものと同じ平板を用い目視判定を行

(5)

7

なった（○：フローマークが殆ど無い。◎：全く無い）。

(10) 平均粒子径

画像処理装置に東芝製TOSPIX-U（商品名）を用い、電子顕微鏡から得られた実画像から求めた。

【0018】[重合体の作成]

固体触媒成分の調製（工程1）

窒素雰囲気下、無水塩化マグネシウム47.6 g (50.0 mmol)、デカン259 ml および2-エチルヘキシリアルコール234 ml (1.5 mol) を130℃で2時間加熱反応を行ない均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸11.1 g (75 mmol) を添加し、130℃にてさらに1時間攪拌混合を行ない、無水フタル酸を該均一溶液に溶解させた。得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン2.0 L (18 mol) 中に1時間にわたって全量滴下した。滴下終了後混合溶液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に到達したところでフタル酸ジイソブチル26.8 ml (125 mmol) を添加し、2時間、110℃で攪拌反応させた。反応終了後、熱時濾過にて固体成分を採取した。その後、この反応物を四塩化チタン2.0 L (18 mol) に懸濁させた後、110℃で2時間反応させた。反応終了後、再度、熱時濾過にて固体成分を採取し、110℃のデカン2.0 L で7回、室温のヘキサン2.0 L で3回洗浄した。

【0019】TiCl₄ [C₆H₄ (COO-isoo-C₄H₉)₂] の調製（工程2）

四塩化チタン19 g (100 mmol) を含むヘキサン1.0 L に、フタル酸ジイソブチル27.8 g (100 mmol) を0℃を維持しながら約30分間かけて滴下した。滴下終了後、40℃に昇温し30分間反応させた。反応終了後、固体成分を採取しヘキサン500 ml で5回洗浄し目的物を得た。

【0020】TiCl₄ [C₆H₄ (COO-isoo-C₄H₉)₂] による処理（工程3）

上記で得られた固体触媒40 g をトルエン600 ml に懸濁させ、25℃でTiCl₄ [C₆H₄ (COO-isoo-C₄H₉)₂] 10.3 g (22 mmol) と1時間反応させた。反応終了後、四塩化チタン200 ml (1.8 mol) を加えて、110℃で2時間反応させた。反応終了後、熱時濾過にて固体成分を採取し、その後、この反応物をトルエン600 ml、四塩化チタン200 ml (1.8 mol) に懸濁させた後、110℃で2時間反応させた。反応終了後、再度熱時濾過にて固体成分を採取し、110℃のトルエン1.0 L で7回、室温のヘキサン1.0 L で3回洗浄した。

【0021】予備重合触媒成分

窒素雰囲気下のもと内容積3 L のオートクレーブ中に、n-ヘプタン500 ml、トリエチルアルミニウム6.0 g (0.053 mol) 、t-ブチルトリメトキシシラン3.1 g (0.017 mol) および上記で得られた固体触媒成分100 g を投入し、0~5℃の温度範囲で5分間攪拌した。次に固体成分1 gあたり10 gのプロピレンが重合するようにプロピレンをオートクレーブ中に供給し、0~5℃の温度範囲で1時間予重合した。得られた予重合触媒は、n-ヘプタン500 ml で3回洗浄を行ない、以下の重合に使用した。

(8)

ラン3. 1 g (0.017 mol) および上記で得られた固体触媒成分100 g を投入し、0~5℃の温度範囲で5分間攪拌した。次に固体成分1 gあたり10 gのプロピレンが重合するようにプロピレンをオートクレーブ中に供給し、0~5℃の温度範囲で1時間予重合した。得られた予重合触媒は、n-ヘプタン500 ml で3回洗浄を行ない、以下の重合に使用した。

【0022】ポリプロピレン樹脂成分（A）の作製 プロピレンの重合

（高MFRポリプロピレン樹脂：PP-1）窒素雰囲気下、内容積60 L の攪拌機付きオートクレーブ1機を用いて重合を行なった。上記の方法で調製された予備重合触媒成分2.0 g、トリエチルアルミニウム11.4 g (100 mmol) 、t-ブチルトリメトキシシラン5.9 g (33 mmol) を入れ、次いでプロピレン18 kg およびポリマーのMFRが300になるように水素を供給し、70℃で30分間重合を行なった。未反応ガスをバージして目的のプロピレンを得た。得られたPPはMFRが335 g/10 min. 、アイソタクティックペンタッド分率は0.994であった。

【0023】（高MFRポリプロピレン樹脂：PP-1'）窒素雰囲気下、内容積60 L の攪拌機付きオートクレーブ1機を用いて重合を行なった。上記の方法で調製された予備重合触媒成分2.0 g、トリエチルアルミニウム11.4 g (100 mmol) 、t-ブチルトリメトキシシラン5.9 g (33 mmol) を入れ、次いでプロピレン18 kg およびポリマーのMFRが200 g/10 min. になるように水素を供給し、70℃で30分間重合を行なった。未反応ガスをバージして目的のプロピレンを得た。得られたPPはMFRが220 g/10 min. 、アイソタクティックペンタッド分率は0.994であった。

【0024】エチレン-プロピレン-α-オレフィン三元共重合体の重合

（エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体：EPBR）内容積60 L のオートクレーブを30℃以下に保った後、PPの重合に用いたものと同様の予重合触媒500 mgとトリエチルアルミニウム11.4 g (100 mmol) 、ジイソプロピルメトキシシラン5.8 g (3.3 mmol) をプロピレンおよびブテン-1と共に圧入した後、速やかに50℃まで昇温した。50℃に到達した後、所定の全圧となるようにエチレンを連続的に供給し重合を行なった。各段の重合時間を変えることで目的の共重合体を得た。所定時間経過後、オートクレーブ中にメタノールを圧入し重合を停止させた。全てのガスを除去後、目的の共重合体を得た。得られた共重合体はMFR=5.5 g/10 min. 、エチレン含量が28 wt %、プロピレンが39 wt %、ブテン-1が33 wt %であった。

【0025】（実施例1）成分（A）として上記の高M

(6)

9

F R ポリプロピレン樹脂 (P P - 1) 7 0 w t % に成分 (B) として M F R = 8. 1 g / 1 0 m i n. 、エチレン含量が 6 8 w t % のエチレン-プロピレン共重合体 (三井石油化学製の E P R 、タフマー P - 0 1 8 0 : E P R - 1) 3 0 w t % からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、核剤としてナトリウム-2、2' -メチレン-ビス-(4、6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート (旭電化の N A 1 1) を 0. 4 重量部、さらに市販の安定剤である B H T 0. 0 8 重量部、イルガノックス 1 0 1 0 を 0. 0 5 重量部、カルシウムステアレート 0. 1 重量部を加え、2 軸押出機 (K T X - 3 7) を使用して 2 0 0 ℃ で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表 1 に示した。

【0 0 2 6】 (実施例 2) 成分 (A) として実施例 1 で用いたポリプロピレン樹脂 (P P - 1) 7 5 w t % に成分 (B) として M F R = 1 2 g / 1 0 m i n. 、スチレン含量が 2 0 w t % の水添-スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (旭化成社製の S E B S 、タフテック H 1 0 5 2 : S E B S - 1) 2 5 w t % からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、核剤としてナトリウム-2、2' -メチレン-ビス-(4、6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート (旭電化の N A 1 1) を 0. 4 重量部、さらに市販の安定剤である B H T 0. 0 8 重量部、イルガノックス 1 0 1 0 を 0. 0 5 重量部、カルシウムステアレート 0. 1 重量部を加え、2 軸押出機 (K T X - 3 7) を使用して 2 0 0 ℃ で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表 1 に示した。

【0 0 2 7】 (実施例 3) 成分 (A) として実施例 1 で用いたポリプロピレン樹脂 (P P - 1) 7 0 w t % に成分 (B) として実施例 2 で用いた水添-スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (S E B S - 1) 3 0 w t % からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、実施例 1 で用いた核剤を 0. 4 重量部、さらに市販の酸化防止剤である B H T 0. 0 8 重量部、イルガノックス 1 0 1 0 を 0. 0 5 重量部、カルシウムステアレート 0. 1 重量部を加え、2 軸押出機 (K T X - 3 7) を使用して 2 0 0 ℃ で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表 1 に示した。

【0 0 2 8】 (実施例 4) 成分 (A) として実施例 1 で用いたポリプロピレン樹脂 (P P - 1) 6 5 w t % に成分 (B) として実施例 2 で用いた水添-スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (S E B S - 1) 3 5 w t % からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、実施例 1 で用いた核剤を 0. 4 重量部、さらに市販の酸化防止剤である B H T 0. 0 8 重量部、イルガノックス 1 0 1 0 を 0. 0 5 重量部、カルシウムステアレート 0. 1 重量部を加え、2 軸押出機 (K T X - 3 7) を使用して 2 0 0 ℃

10

℃ で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表 1 に示した。

【0 0 2 9】 (実施例 5) 成分 (A) として実施例 1 で用いたポリプロピレン樹脂 (P P - 1) 7 0 w t % に成分 (B) として M F R = 3 0 g / 1 0 m i n. 、スチレン含量が 2 0 w t % の水添-スチレン-ブタジエンブロック共重合体 (旭化成社製の S E B S 、タフテック H 1 0 4 2 : S E B S - 2) 3 0 w t % からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、実施例 1 で用いた核剤を 0. 4 重量部、さらに市販の酸化防止剤である B H T 0. 0 8 重量部、イルガノックス 1 0 1 0 を 0. 0 5 重量部、カルシウムステアレート 0. 1 重量部を加え、2 軸押出機

(K T X - 3 7) を使用して 2 0 0 ℃ で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表 1 に示した。

【0 0 3 0】 (実施例 6) 成分 (A) として実施例 1 で用いたポリプロピレン樹脂 (P P - 1) 7 0 w t % に成分 (B) として M F R = 1 6 0 g / 1 0 m i n. 、スチレン含量が 3 0 w t % の水添-スチレン-ブタジエンブロ

ック共重合体 (旭化成社製の S E B S 、タフテック H 1 0 3 1 : S E B S - 3) 3 0 w t % からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、実施例 1 で用いた核剤を 0. 4 重量部、さらに市販の酸化防止剤である B H T 0. 0 8 重量部、イルガノックス 1 0 1 0 を 0. 0 5 重量部、カルシウムステアレート 0. 1 重量部を加え、2 軸押出機 (K T X - 3 7) を使用して 2 0 0 ℃ で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表 1 に示した。

【0 0 3 1】 (実施例 7) 成分 (A) として実施例 1 で用いたポリプロピレン樹脂 (P P - 1) 7 0 w t % に成分 (B) として M F R = 7. 3 g / 1 0 m i n. のエチレン-ブテン共重合体 (三井石油化学社製の E B R 、A 4 0 8 5) 3 0 w t % からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、実施例 1 で用いた核剤を 0. 4 重量部、さらに市販の酸化防止剤である B H T 0. 0 8 重量部、イルガノックス 1 0 1 0 を 0. 0 5 重量部、カルシウムステアレート 0. 1 重量部を加え、2 軸押出機 (K T X - 3 7) を使用して 2 0 0 ℃ で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表 1 に示した。

【0 0 3 2】 (実施例 8) 成分 (A) として実施例 1 で用いたポリプロピレン樹脂 (P P - 1) 7 0 w t % に成分 (B) として M F R = 7. 3 g / 1 0 m i n. のエチレン-ブテン共重合体 (三井石油化学社製の E B R 、A 4 0 8 5) 1 5 w t % および M F R が 1. 8 g / 1 0 m i n. 、エチレン含量が 7 0 w t % のエチレン-プロピレン共重合体 (三井石油化学社製の E B R 、タフマー P - 0 4 8 0 : E P R - 2) 1 5 w t % からなる樹脂組成物 1 0 0 重量部に対して、実施例 1 で用いた核剤を 0.

(7)

11

4重量部、さらに市販の酸化防止剤であるBHT 0. 08重量部、イルガノックス1010を0. 05重量部、カルシウムステアレート0. 1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表1に示した。

【0033】(実施例9)成分(A)として実施例1で用いたポリプロピレン樹脂(PP-1)75wt%に成分(B)としてMFR=10g/10min.、スチレン含量が10wt%の水添ースチレン-ブタジエンランダム共重合体(日本合成ゴム社製のダイヤロン1320P:HSBR)25wt%からなる樹脂組成物100重量部に対して、実施例1で用いた核剤を0. 4重量部、さらに市販の酸化防止剤であるBHT 0. 08重量部、イルガノックス1010を0. 05重量部、カルシウムステアレート0. 1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表1に示した。

【0034】(実施例10)成分(A)として実施例1で用いたポリプロピレン樹脂(PP-1)70wt%に成分(B)として上記のエチレン-プロピレン- α -オレフィン三元共重合体(EPR)30wt%からなる樹脂組成物100重量部に対して、実施例1で用いた核剤を0. 4重量部、さらに市販の酸化防止剤であるBHT 0. 08重量部、イルガノックス1010を0. 05重量部、カルシウムステアレート0. 1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表1に示した。

【0035】(実施例11)成分(A)として実施例1で用いたポリプロピレン樹脂(PP-1)70wt%に成分(B)としてMFR=7. 3g/10min.のエチレン-ブテン共重合体(三井石油化学社製のEBR、A4085)25wt%およびMFR=12g/10min.、スチレン含量が20wt%の水添ースチレン-ブタジエンブロック共重合体(旭化成社製のSEBS、タフテックH1052:SEBS-1)5wt%からなる樹脂組成物100重量部に対して、核剤としてナトリウム-2、2'-メチレンービス-(4、6-ジ- t -ブチルフェニル)フォスフェート(旭電化のNA11)を0. 4重量部、さらに市販の安定剤であるBHT 0. 08重量部、イルガノックス1010を0. 05重量部、カルシウムステアレート0. 1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表1に示した。

【0036】(実施例12)成分(A)として実施例1

で用いたポリプロピレン樹脂(PP-1)70wt%に成分(B)としてMFR=7. 3g/10min.のエチレン-ブテン共重合体(三井石油化学社製のEBR、A4085)20wt%およびMFR=12g/10min.、スチレン含量が20wt%の水添ースチレン-ブタジエンブロック共重合体(旭化成社製のSEBS、タフテックH1052:SEBS-1)10wt%からなる樹脂組成物100重量部に対して、核剤としてナトリウム-2、2'-メチレンービス-(4、6-ジ- t -ブチルフェニル)フォスフェート(旭電化のNA11)を0. 4重量部、さらに市販の安定剤であるBHT 0. 08重量部、イルガノックス1010を0. 05重量部、カルシウムステアレート0. 1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表1に示した。

【0037】(実施例13)成分(A)として実施例1で用いたポリプロピレン樹脂(PP-1)70wt%に成分(B)としてMFR=7. 3g/10min.のエチレン-ブテン共重合体(三井石油化学社製のEBR、A4085)15wt%およびMFR=12g/10min.、スチレン含量が20wt%の水添ースチレン-ブタジエンブロック共重合体(旭化成社製のSEBS、タフテックH1052:SEBS-1)15wt%からなる樹脂組成物100重量部に対して、核剤としてナトリウム-2、2'-メチレンービス-(4、6-ジ- t -ブチルフェニル)フォスフェート(旭電化のNA11)を0. 4重量部、さらに市販の安定剤であるBHT 0. 08重量部、イルガノックス1010を0. 05重量部、カルシウムステアレート0. 1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表1に示した。

【0038】(実施例14)成分(A)として上記の高MFRポリプロピレン樹脂(PP-1')75wt%に成分(B)として実施例1で用いた水添ースチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEBS-1)25wt%からなる樹脂組成物100重量部に対して、核剤としてナトリウム-2、2'-メチレンービス-(4、6-ジ- t -ブチルフェニル)フォスフェート(旭電化のNA11)を0. 4重量部、さらに市販の安定剤であるBHT 0. 08重量部、イルガノックス1010を0. 05重量部、カルシウムステアレート0. 1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表1に示した。

【0039】

【表1】

(8)

13

14

		実施例																
		N o.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
樹脂組成	PP-1(MFR:335)	wt%	70	75	70	65	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70		
PP-1'(MFR:220)	wt%															75		
PP-2(MFR:31.4)	wt%																	
SEBS-1(MFR:12)	wt%	25	30	35										5	10	15	25	
SEBS-2(MFR:30)	wt%				30													
SEBS-3(MFR:160)	wt%					30												
SEBS-4(MFR:1.0)	wt%																	
HSBR	wt%																	
EPR-(MFR:8.1)	wt%	30												25				
EPR-(MFR:1.8)	wt%													15				
EBR	wt%													30	15			
EPBR	wt%															25	20	15
核剤(NaAl)	重量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
樹脂物性	MFR	g/10min.	128	147	127	113	145	197	117	125	101	109	114	114	118	106		
曲げ弾性率	kg/cm ²	14500	16500	14800	13200	12800	14600	15100	14200	12100	13800	14900	14500	14600	14300			
Izod(23℃)	kg·cm/cm	2.6	3.6	12	31	11	4.4	2.8	3.1	40	25	5.2	5.7	6.7	8.0			
Izod(-40℃)	kg·cm/cm	2.1	3.1	7.1	11	4.7	2.3	2.2	2.1	5.5	8.0	2.7	3.2	3.9	3.4			
HDT 4.6kg	℃	130	130	126	123	118	121	130	130	110	118	129	128	127	130			
破断伸び	%	15	120	175	210	140	115	20	20	320	250	25	25	50	165			
光沢	%	57	65	54	52	60	58	58	70	65	54	53	53	55				
外観(70-7-2)	目視	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
樹脂構造	平均粒子径	μm	2.9	2.5	1.5	1.2	0.8	0.6	2.9	2.5	0.5	2.0	2.0	1.8	2.0			

【0040】[比較例]

ポリプロピレン樹脂成分(A)の作製
プロピレンの重合

(中MFRポリプロピレン樹脂: PP-2) 窒素雰囲気
下、内容積60Lの攪拌機付きオートクレーブ1機を用

いて、以下のように重合を行なった。実施例と同様の方法で調製された予備重合触媒成分2.0g、トリエチルアルミニウム11.4g(100mmol)、t-ブチルトリメトキシシラン5.9g(33mmol)を入れ、次いでプロピレン18kg、ポリマーのMFRが3

(9)

15

0になるように水素を供給し、70℃で30分間重合を行なった。未反応ガスをバージして目的のポリプロピレンを得た。得られたP PのM F Rは31.4 g / 10 m i n.、アイソタクティックペントッド分率は0.994であった。

【0041】(比較例1)成分(A)として実施例で用いたポリプロピレン樹脂(P P-1)の代わりに、中M F R成分(P P-2)75 w t %、成分(B)として実施例2で用いた水添ースチレンーブタジエンブロック共重合体(SEBS-1)25 w t %からなる樹脂組成物100重量部に対して、実施例1で用いた核剤を0.4重量部、さらに市販の酸化防止剤であるBHT0.08重量部、イルガノックス1010を0.05重量部、カルシウムステアレート0.1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表2に示した。

【0042】(比較例2)成分(A)として実施例で用いたポリプロピレン樹脂(P P-1)の代わりに、中M F R成分(P P-2)70 w t %、成分(B)として実施例2で用いた水添ースチレンーブタジエンブロック共重合体(SEBS-1)30 w t %からなる樹脂組成物100重量部に対して、実施例1で用いた核剤を0.4重量部、さらに市販の酸化防止剤であるBHT0.08重量部、イルガノックス1010を0.05重量部、カルシウムステアレート0.1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表2に示した。

【0043】(比較例3)成分(A)として実施例で用いたポリプロピレン樹脂(P P-1)の代わりに、中M F R成分(P P-2)65 w t %、成分(B)として実施例2で用いた水添ースチレンーブタジエンブロック共重合体(SEBS-1)35 w t %からなる樹脂組成物100重量部に対して、実施例1で用いた核剤を0.4重量部、さらに市販の酸化防止剤であるBHT0.08重量部、イルガノックス1010を0.05重量部、カルシウムステアレート0.1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表2に示した。

【0044】(比較例4)成分(A)として実施例1で用いたポリプロピレン樹脂(P P-1)60 w t %に成分(B)として実施例で用いた共重合体成分の代わりにM F Rが1.8 g / 10 m i n.、エチレン含量が70 w t %のエチレンーブロピレン共重合体(三井石油化学製のEPR、タフマーP-0480:EPR-2)40 w t %からなる樹脂組成物100重量部に対して、実施例1で用いた核剤を0.4重量部、さらに市販の酸化防止剤であるBHT0.08重量部、イルガノックス1010を0.05重量部、カルシウムステアレート0.1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表2に示した。

16

10を0.05重量部、カルシウムステアレート0.1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表2に示した。

【0045】(比較例5)成分(A)として実施例1で用いたポリプロピレン樹脂(P P-1)の代わりに中M F R成分(P P-2)60 w t %、成分(B)として実施例で用いた共重合体成分M F Rが1.8 g / 10 m i n.、エチレン含量が70 w t %のエチレンーブロピレン共重合体(三井石油化学製のEPR、タフマーP-0480:EPR-2)40 w t %からなる樹脂組成物100重量部に対して、実施例1で用いた核剤を0.4重量部、さらに市販の酸化防止剤であるBHT0.08重量部、イルガノックス1010を0.05重量部、カルシウムステアレート0.1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表2に示した。

【0046】(比較例6)成分(A)として実施例1で用いたポリプロピレン樹脂(P P-1)70 w t %に成分(B)として実施例で用いた共重合体成分の代わりにM F R=1.0 g / 10 m i n.、スチレン含量が40 w t %の水添ースチレンーブタジエンブロック共重合体(旭化成社製のSEBS、タフテックH1051:SEBS-4)30 w t %に、さらに市販の酸化防止剤であるBHT0.08重量部、イルガノックス1010を0.05重量部、カルシウムステアレート0.1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表2に示した。

【0047】(比較例7)成分(A)として実施例1で用いたポリプロピレン樹脂(P P-1)70 w t %に成分(B)として比較例4で用いたEPR(EPR-2)30 w t %に、さらに市販の酸化防止剤であるBHT0.08重量部、イルガノックス1010を0.05重量部、カルシウムステアレート0.1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表2に示した。

【0048】(比較例8)成分(A)として実施例1で用いたポリプロピレン樹脂(P P-1)65 w t %に成分(B)として比較例4で用いたEPR(EPR-2)35 w t %に、さらに市販の酸化防止剤であるBHT0.08重量部、イルガノックス1010を0.05重量部、カルシウムステアレート0.1重量部を加え、2軸押出機(KTX-37)を使用して200℃で溶融混練りし組成物を作製した。得られた組成物を用いて試験片を作製し物性を測定した。結果を表2に示した。

(10)

17

[0049]

18

* * [表2]

No.		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
樹脂組成	PP-1(MFR:335)	wt%				60		70	70
	PP-1'(MFR:220)	wt%							
	PP-2(MFR:31.4)	wt%	75	70	65		60		
	SEBS-1(MFR:12)	wt%	25	30	35				
	SEBS-2(MFR:30)	wt%							
	SEBS-3(MFR:160)	wt%					30		
	SEBS-4(MFR:1.0)	wt%							
	HSBR	wt%							
	EPR-(MFR:8.1)	wt%				40	40		25
	EPR-(MFR:1.8)	wt%							
	EBR	wt%							
	EPBR	wt%							
	核剤(NA11)	重量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
樹脂物性	MFR	g/10min.	26.2	25.0	24.0	65.9	14.0	77.7	97.6
	曲げ弾性率	kg/cm ²	14500	13300	11600	11300	10300	13400	12700
	Izod(23℃)	kg·cm/cm	20	40	62	4.5	54	5.4	2.3
	Izod(-30℃)	kg·cm/cm	3.6	3.9	8.7	3.7	11.6	3.0	2.0
	HDT 4.6kg	℃	118	116	107	114	114	98	115
	破断伸び	%	180	245	320	60	290	45	<10
	光沢	%	51	49	46	45	45	46	50
	外観(70-7-2)	目視	○	○	○	△	○	△	△
樹脂構造	平均粒子径	μm	1.2	1.5	2.1	解不 析能	解不 析能	解不 析能	解不 析能

[0050]

【発明の効果】本発明の組成物は非常に流動性に優れる(MFRが高い)ことから、特に射出成形、シート成形用材料として優れている。特に最近の成形の精密化、ハイサイクル化の要求に適している。また、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は従来のものと比較して、剛性、耐熱性に優れている。さらに、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の特徴として、MFRがあまり高くない従来の組成物に比較して、常温の耐衝撃性の割に低温

での耐衝撃性が相対的に維持されていることが挙げられる。この理由は定かではないが、PPの破壊韌性の分子量依存性が温度によって異なるためと考えられる。低温になるほど分子量の破壊韌性に及ぼす効果が小さく、理想的なゴム成分の分散、界面の補強を達成することにより、分子量低下により耐衝撃低下が最小限に抑えられると思われる。上記のように、本発明の組成物は成形性に優れるのみならず、剛性、耐熱性と(特に低温の)耐衝撃性、強度のバランスに優れたものである。